

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/038068 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23G 1/32,  
C23F 1/44, F01D 5/00[DE/DE]; Hornhof 12, 45478 Mülheim an der Ruhr (DE).  
REICHE, Ralph [DE/DE]; Bulgenbachweg 15, 13465 Berlin (DE). COX, Nigel-Philip [GB/DE]; Gipsstrasse 23 B, 10119 Berlin (DE). MAIER, Uta [DE/DE]; Fritz-Reuter-Strasse 40, 19053 Schwerin (DE). ZIMMER, Ronald [DE/DE]; Burgstallstrasse 17b, 90587 Obermichelbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009235

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. August 2003 (20.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(30) Angaben zur Priorität:  
02023394.6 18. Oktober 2002 (18.10.2002) EP

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

## Veröffentlicht:

(71) Anmelder (nur für DE, FR, GB): OT OBERFLÄCHEN-TECHNIK GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Werkstrasse 4, 19061 Schwerin (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht

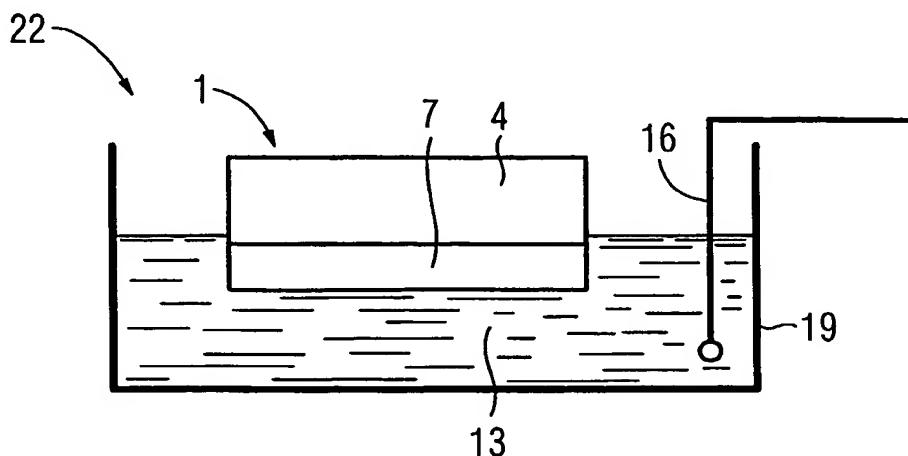
(72) Erfinder; und

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTT, Michael

(54) Title: METHOD FOR REMOVING A LAYER AREA OF A COMPONENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN EINES SCHICHTBEREICHES EINES BAUTEILS



WO 2004/038068 A1

(57) Abstract: Prior art methods for removing a layer area of a component (stripping) lead to poor results since a removal, for example, ensues in a nonuniform manner. In addition, these prior art methods are time intensive. An inventive method for removing a layer area of a component consists of firstly treating the layer areas to be removed with a salt solution and then with acid, whereby in an intermediate or final step, the component is treated with a complexing agent.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils nach dem Stand der Technik (Stripping) führen zu schlechten Ergebnissen, da ein Abtrag beispielsweise ungleichmäßig erfolgt. Außerdem sind die bekannten Verfahren zeitintensiv. Ein erfindungsgemässes Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils beinhaltet, dass die zu entfernenden Schichtbereiche zuerst mit einer Salzlauge und dann mit Säure behandelt werden, wobei das Bauteil in einem Zwischen- oder Endschritt mit einem Komplexbildner behandelt wird.

## Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung eines  
5 Schichtbereichs eines Bauteils.

In heutigen modernen Energieerzeugungsanlagen, wie z. B. Gas-  
turbinenanlagen, spielt der Wirkungsgrad eine wichtige Rolle,  
10 weil dadurch die Kosten für den Betrieb der Gasturbinenanla-  
gen reduziert werden können.

Die Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen und damit die  
Betriebskosten zu reduzieren besteht darin, Einlasstempera-  
15 turen eines Verbrennungsgases innerhalb einer Gasturbine zu  
erhöhen.

Aus diesem Grund wurden keramische Wärmedämmsschichten ent-  
wickelt, die auf thermisch belasteten Bauteilen, beispiels-  
20 weise aus Superlegierungen, aufgebracht werden, die alleine  
den hohen Einlasstemperaturen auf Dauer nicht mehr standhal-  
ten könnten.

Die keramische Wärmedämmsschicht bietet den Vorteil einer  
25 hohen Temperaturresistenz aufgrund ihrer keramischen Eigen-  
schaften und das metallische Substrat den Vorteil der guten  
mechanischen Eigenschaften in diesem Verbund- oder Schicht-  
system. Typischerweise ist zwischen dem Substrat in der kera-  
mischen Wärmedämmsschicht eine Haftvermittlungsschicht mit der  
30 Zusammensetzung MCrAlY (Hauptbestandteile) aufgebracht, wobei  
M bedeutet, dass ein Metall aus der Gruppe Nickel, Chrom oder  
Eisen verwendet wird.

Die Zusammensetzung dieser MCrAlY-Schichten kann variieren,  
35 jedoch unterliegen alle MCrAlY-Schichten trotz der auflie-  
genden Keramikschicht einer Korrosion durch Oxidation, Sulfi-

dation oder anderen chemischen und/oder mechanischen Angriffen.

Die MCrAlY-Schicht degradiert dabei häufig in einem stärkeren Maße als das metallische Substrat (bspw. Ni-, Co basierte Superlegierung), d.h. dass die Lebensdauer des Verbundsystems aus Substrat und Schicht bestimmt wird durch die Lebensdauer der MCrAlY-Schicht.

Die MCrAlY-Schicht ist nach längerem Einsatz nur noch bedingt funktionstüchtig, hingegen kann das Substrat noch voll funktionstüchtig sein.

Es besteht also der Bedarf, die im Einsatz degradierten Bauteile, beispielsweise Turbinenlaufschaufeln oder -leitschaufeln oder Brennkammerteile, aufzuarbeiten, wobei die korrodierten Schichten oder Zonen der MCrAlY-Schicht oder des Substrats abgetragen werden müssen, um eventuell neue MCrAlY-Schichten oder andere Schutzschichten und/oder wiederum eine Wärmedämmsschicht aufzubringen. Die Verwendung von vorhandenen, benutzten Substraten führt zu einer Kostenreduzierung beim Betrieb von Gasturbinenanlagen.

Dabei muss beachtet werden, dass das Design der Turbinenschaufel und der Leitschaufel nicht verändert wird, das heißt, dass ein gleichmäßiger Oberflächenabtrag vom Material erfolgt. Weiterhin dürfen keine Korrosionsprodukte zurückbleiben, die bei einer Neubeschichtung mit einer MCrAlY-Schicht und/oder einer anderen Schutzschicht und/oder einer keramischen Wärmedämmsschicht eine Fehlerquelle bilden oder zu einer schlechten Haftung dieser Schichten führen würden.

Die EP 759 098 B1 zeigt ein Verfahren zur Reinigung von Turbinenschaufelblättern, bei dem Kaliumhydroxid verwendet wird.

Ebenso ist es Stand der Technik, korrodierte Schichten durch Säurestrippen zu entfernen, wie es aus der US-PS 5,944,909 bekannt ist.

Die bekannten Verfahren führen oft zu keinem oder zu einem 5 ungleichmäßigen Abtrag und sind auch sehr zeitintensiv.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, dieses Problem zu überwinden.

10 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem vor einer Säurebehandlung eine Behandlung des Bau- teils in einem Salzbad erfolgt.

15 Weitere vorteilhafte Verfahrensschritte sind in den Unteran- sprüchen aufgelistet.

Es zeigen

20 Figur 1 ein Bauteil,  
Figur 2 ein Schichtsystem,  
Figur 3 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, und  
Figur 4 ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandeltes  
25 Bauteil.

Figur 1 zeigt ein Bauteil 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden soll.

30 Das Bauteil 1, das bspw. aus Metall oder einer Metalllegie- rung besteht, weist einen Oberflächenbereich 10 auf, der bspw. durch Korrosion, Oxidation oder in sonstiger Art und Weise degradiert ist und entfernt werden soll.

35 Der Oberflächenbereich 10 besteht bspw. aus einem Oxid, das bei hohen Temperaturen entstanden ist.

Ebenso können auch nicht degradierte Bereiche durch das erfindungsgemäße Verfahren entfernt werden.

5 Figur 2 zeigt ein weiteres Bauteil 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden kann.

Das Bauteil 1 besteht aus einem Substrat 4 (z. B. Nickel-, Kobalt-basierte Superlegierung) und einer Schicht 7 (z. B. 10 MCrAlY), die degradiert ist und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernt werden soll.

Ebenso kann auch das Substrat 4 degradiert sein, wobei die degradierten Bereiche des Substrats 4 dann bspw. ebenfalls mit entfernt werden.

15 Bspw. in einem ersten Verfahrensschritt kann durch grobes mechanisches Vorreinigen, wie z.B. Sandstrahlen oder Strömungsschleifen ein erster Abtrag der zu entfernenden Schichtbereiche 7, 10 und/oder auch einer keramischen 20 Wärmedämmsschicht, die über der Schicht 7 angeordnet ist, erfolgen.

Die Behandlung mit Sandstrahlen und/oder Strömungsschleifen kann auch zwischen oder nach den einzelnen Salz- und Säurebehandlungen oder am Ende erfolgen.

25 Dann erfolgt eine Behandlung des Bauteils 1, insbesondere der zu entfernenden Schichtbereiche 7, 10 in einem flüssigen Salzbad (Schmelze), in das zumindest die Bereiche 7, 10 des Bauteils 1 eingetaucht werden.

30 Unter dem Begriff Salze werden bspw. u.a. Verbindungen aus Metall (Metallion) und Säurerest (Säure weniger ein Wasserstoffion) also bspw.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  .. und/oder Basenrest verstanden.

35 Die Verwendung einer solchen Verbindung für das Salzbad setzt voraus, dass es zu einem chemischen Angriff des Salzes auf das Bauteil 1 kommt.

Es kann auch das gesamte Bauteil 1, eventuell mit einer Maskierung versehen, in das Salzbad eingetaucht werden.

Das Salzbad besteht beispielsweise aus Natriumhydroxid (NaOH) 5 oder Kaliumhydroxid (KOH) (also bspw. ein Schmelzbad, d.h. flüssig bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur). Beide Salze können auch zusammen verwendet werden und weisen dann insbesondere ein Mischungsverhältnis von 50 zu 50 Volumenprozent auf.

10 Weitere Salzbäder sind denkbar.

Ebenso kann bspw. auch Natriumoxid ( $NaO_2$ ) obigen Salzen als Sauerstofflieferant hinzugefügt werden, das den chemischen Angriff auf die zu entfernenden Bereiche verstärkt.

15 Weitere Sauerstofflieferanten sind denkbar, wie z.B. eine Sauerstoffzufuhr, Oxide oder Metalloxide.

Es können auch Behandlungen des Bauteils 1 in verschiedenen Salzbädern hintereinander vorgenommen werden.

20 Beispielsweise nach einer, bspw. nach jeder, Behandlung im Salzbad erfolgt eine Wässerung und/oder Trocknung. Hierbei werden bspw. die Temperaturunterschiede zwischen Salzbad und dem Wässerungsmedium für einen Thermoschock 25 verwendet, der den zu entfernenden Schichtbereich durch Rissbildung mechanisch schwächt.

Nach der zumindest einen Salzbadbehandlung erfolgt eine 30 Säurebehandlung in einem zumindest ersten Säurebad, das aus einer Säure oder einem Säuregemisch besteht.

Dabei wird in einem ersten Schritt eine Säurebehandlung beispielweise mit Salpetersäure  $HN_3$  und/oder Phosphorsäure  $H_3PO_4$  durchgeführt.

35 Weitere Säuren (z.B. Schwefelsäure, schweflige, sapeltrige Säure, Kohlensäure, Flußsäure,....) und/oder Säuregemische sind denkbar und sind auf das jeweilige Salzbad abgestimmt.

Nach einer möglichen weiteren Wässerung und Trocknung erfolgt bspw. noch eine zumindest einmalige Behandlung mit Salzsäure HCl als zweites Säurebad.

Weitere Säuren für das eventuelle zweite Säurebad sind denk-  
5 bar, jedoch unterscheiden die sich von den Säuren des ersten Säurebads.

Beispielsweise nach einer, bspw. nach jeder, Behandlung mit Säure erfolgt eine Wässerung und/oder Trocknung.

10 Die einzelnen Behandlungsschritte, bei dem das Bauteil mit dem Salzbad oder den verschiedenen Säuren in Kontakt kommt, sowie das Wässern und Trocknen können jeweils für sich mehrfach wiederholt werden.

15 Figur 3 zeigt eine Vorrichtung 22, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Die Vorrichtung 22 besteht aus einem Behälter 19, in dem ein  
20 flüssiges Salz bzw. Salzgemisch oder eine Säure vorhanden ist.

In diese Flüssigkeit wird das Bauteil 1 eingetaucht.  
Das Verfahren kann verkürzt bzw. verbessert werden, wenn eine  
25 Ultraschallsonde 16 in dem Bad 13 vorhanden ist und betrieben wird.

Figur 4 zeigt ein Bauteil 1, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt worden ist.

30 Das Bauteil 1 weist keine korrodierten Bereiche mehr auf.

Im Folgenden sind beispielhafte Behandlungsabfolgen aufgelistet:

1. Strömungsschleifen
- 5 2. Salzbad oder Salzgemischbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Sandstrahlen
5. Salzsäurebad für 1,5 Stunden,
6. Wässerung und/oder Trocknung
- 10 7. Salzsäurebad für 1,5 Stunden,
8. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner

1. Sandstrahlen
- 15 2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Strömungsschleifen
5. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
6. Wässerung und/oder Trocknung
- 20 7. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
8. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner

1. Sandstrahlen
- 25 2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Strömungsschleifen
5. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner
6. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
- 30 9. Wässerung und/oder Trocknung
7. Salzsäurebad für 2,0 Stunden

- 35 1. Salzbad für 1,0 Stunde,
2. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,

1. Salzbad
2. Phosphorsäurebad
3. Wässerung
4. Phosphorsäurebad

5

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphor/Salpetersäurebad für 1,0 Stunde

10

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphor/Salpetersäurebad für 1,0 Stunde
- 15 4. Salzsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
- 20 3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde
4. Salzsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Salpetersäurebad für 1,0 Stunde
- 25 4. Salzsäurebad

30 Das Strömungsschleifen (siehe dazu DE 199 02 422A1) eignet sich besonders für Bauteile 1, insbesondere für Schaufeln von Turbinen, mit Innenräumen, bei denen degradierte Bereiche im Innenraum vorhanden sind.

35 Außenbereiche werden vorzugsweise sandgestrahlt, wobei dort bspw. Korund verwendet wird.

Dabei muss insbesondere der maximale Strahldruck und die Partikelgröße des Strahlguts eingestellt werden, um das Substrat nicht zu schädigen.

5 Für das Salzbad wird vorzugsweise ein Salz der Firma Degussa verwendet, das mit dem Handelsnamen DUFERRIT RS DGS vertrieben wird.

10 Oxide des Bauteils, die dem Salzbad ausgesetzt werden, transformieren sich in oxidreichere Verbindungen, die besser säuerlich sind.

Die Ausdehnungskoeffizienten von Oxiden und Metallen sind i.a. unterschiedlich. Durch die Umsetzung der Bauteile 1 von einem warmen Salzbad in ein Abschreckwasserbad wird ein 15 Thermoschock verursacht, der Risse in dem zu entfernenden Bereich (7,11) erzeugt und diesen mechanisch schwächt bspw. durch Vergrösserung der Angriffsflächen für Salz und/oder Säure.

Dieser Thermoschock wird als zusätzliche Wirkung bei der 20 Reinigung eingesetzt.

Bei der Abschreckbehandlung ist darauf zu achten, dass ein gewisser Temperaturgradient im Bauteil nicht überschritten wird, damit keine Risse im Substrat oder Bauteil erzeugt werden.

25 Als Komplexbildner wird Diammonium EDTA verwendet. Der Komplexbildner kann Metalle binden, wodurch diese entfernt werden. Die Behandlung mit dem Komplexbildner kann zwischen, vor oder nach den einzelnen Salz- und Säurebehandlungen 30 erfolgen.

Auch hier kann ebenso eine Ultraschallsonde 16 in dem Bad 13 mit dem Komplexbildner benutzt werden, um das Verfahren zu beschleunigen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs (7,10) eines Bauteils (1),

5 bei dem Säure verwendet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Bauteil (1) zuerst in zumindest einem Salzbad (13)

10 behandelt wird, und

dann in einem weiteren Verfahrensschritt zumindest einmal mit zumindest einer ersten Säure oder zumindest einem ersten Säuregemisch behandelt wird,

wobei das Bauteil (1) in einem Zwischen- oder Endschritt 15 mit einem Komplexbildner behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

20

für das Salzbad (13) Natriumhydroxid (NaOH) und/oder Kaliumhydroxid (KOH) verwendet wird.

25 3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

für das Salzbad (13) Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid in einem Mischungsverhältnis von 1 zu 1 (vol%) verwendet

30 wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

35

als Säure für das zumindest erste Säurebad (13) Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder eine

11

Mischung daraus verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass  
zwei verschiedene Säurebäder (13) verwendet werden.

10 6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als Säure für das zweite Säurebad (13) Salzsäure (HCl)  
verwendet wird.

15

7. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
20 zuerst Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) oder Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) oder  
eine Mischung daraus, und  
dann Salzsäure (HCl) verwendet wird.

25 8. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
eine Ultraschallsonde (16) in dem Bad (13) verwendet wird,  
um das Verfahren zu beschleunigen.

30

35

12

9. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass

vor der Behandlung des Bauteils (1) im Salzbad (13)

5 und/oder

nach der Behandlung im Salzbad (13) und/oder

nach der ersten Säurebehandlung und/oder

nach einer weiteren Säurebehandlung

das Bauteil (1) mit dem zu entfernenden Schichtbereich

10 (7,10) sandgestrahlt wird oder

ein Strömungsschleifen mit dem Bauteil (1) durchgeführt  
wird.

15 10. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass

dem Salzbad zumindest ein Sauerstofflieferant hinzugefügt  
wird.

20

11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass

25 der zumindest eine Sauerstofflieferant ein Oxid ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass

30 der zumindest eine Sauerstofflieferant ein Metalloxid ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12,  
35 dadurch gekennzeichnet, dass

das Metalloxid Natriumoxid ( $NaO_2$ ) ist.

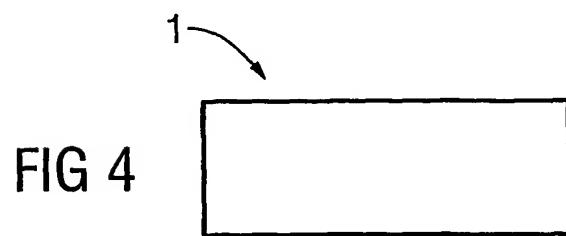
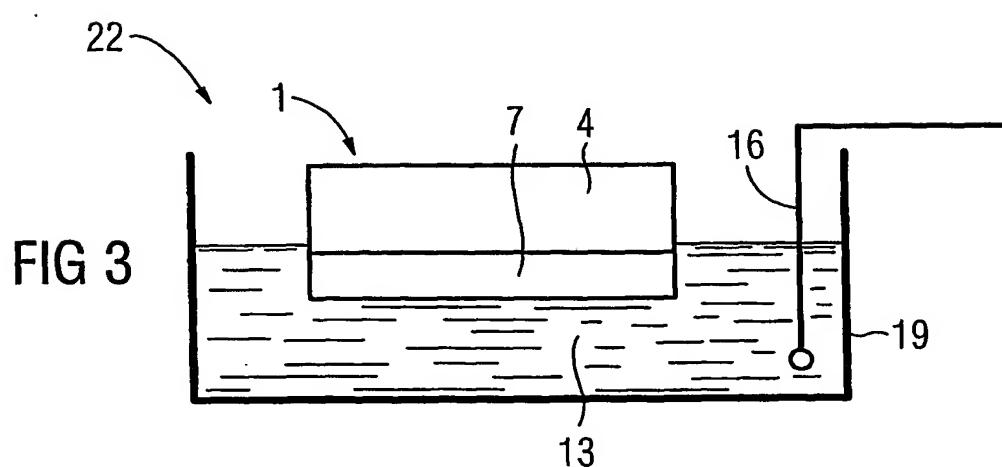
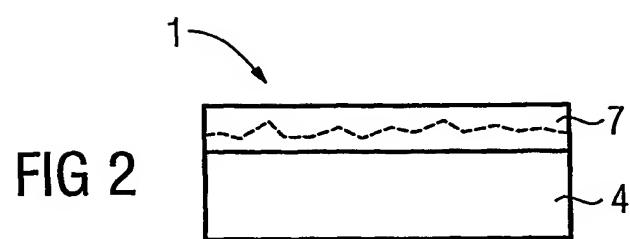
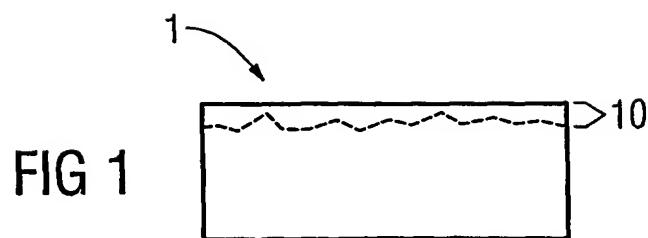
13

14. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

in zumindest einem Zwischenschritt eine Wässerung und/oder  
5 Trocknung des Bauteils (1) durchgeführt wird.

1/1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 03/09235

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 C23G1/32 C23F1/44 F01D5/00		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC 7 C23G C23F F01D</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)</p> <p>EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX</p>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/074017 A1 (SCHILBE JOHN E ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) paragraphs '0015!, '0017!, '0023!-'0027!; claims; figures ---	1-14
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1986-274660 XP002228489 & JP 61 199085 A (MIYATA KOGYO KK), 3 September 1986 (1986-09-03) abstract ---	1,2,6
Y	US 2 710 271 A (BUCKE FERNSLER EDWARD ET AL) 7 June 1955 (1955-06-07) examples ---	1,4,5 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report	
25 November 2003	04/12/2003	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, J	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09235

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 575 858 A (CHEN OTIS Y ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) column 2, line 61 -column 4, line 47; claims; figure 3 ---	1-14
A	EP 1 213 370 A (GEN ELECTRIC) 12 June 2002 (2002-06-12) claims; examples ---	1-14
A	US 5 944 909 A (KAUFFMAN JERALD M ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) cited in the application column 4, line 10-22; claims ---	1-14
A	US 6 132 520 A (SCHILBE JOHN E ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 1, line 26 - line 31; claims ---	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 03/09235

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2002074017	A1	20-06-2002	CA DE FR GB JP	2364593 A1 10160107 A1 2818171 A1 2384492 A 2002295267 A		19-06-2002 24-10-2002 21-06-2002 30-07-2003 09-10-2002
JP 61199085	A	03-09-1986		NONE		
US 2710271	A	07-06-1955	GB	713909 A		18-08-1954
US 5575858	A	19-11-1996	DE DE EP JP SG WO	69502389 D1 69502389 T2 0759098 A1 9512605 T 52191 A1 9530032 A1		10-06-1998 24-12-1998 26-02-1997 16-12-1997 28-09-1998 09-11-1995
EP 1213370	A	12-06-2002	US BR CA EP US	2002103093 A1 0105903 A 2363613 A1 1213370 A2 2003050204 A1		01-08-2002 13-08-2002 05-06-2002 12-06-2002 13-03-2003
US 5944909	A	31-08-1999		NONE		
US 6132520	A	17-10-2000	EP JP WO	1107867 A1 2002521568 T 0006380 A1		20-06-2001 16-07-2002 10-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/09235

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23G1/32 C23F1/44 F01D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23G C23F F01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2002/074017 A1 (SCHILBE JOHN E ET AL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Absätze '0015!, '0017!, '0023!-'0027!; Ansprüche; Abbildungen	1-14
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1986-274660 XP002228489 & JP 61 199085 A (MIYATA KOGYO KK), 3. September 1986 (1986-09-03) Zusammenfassung	1,2,6
Y	US 2 710 271 A (BUCKE FERNSLER EDWARD ET AL) 7. Juni 1955 (1955-06-07) Beispiele	1,4,5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitfach erneut zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. November 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

04/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/09235

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 575 858 A (CHEN OTIS Y ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 47; Ansprüche; Abbildung 3	1-14
A	EP 1 213 370 A (GEN ELECTRIC) 12. Juni 2002 (2002-06-12) Ansprüche; Beispiele	1-14
A	US 5 944 909 A (KAUFFMAN JERALD M ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 10-22; Ansprüche	1-14
A	US 6 132 520 A (SCHILBE JOHN E ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Spalte 1, Zeile 26 - Zeile 31; Ansprüche	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002074017	A1	20-06-2002	CA	2364593 A1		19-06-2002
			DE	10160107 A1		24-10-2002
			FR	2818171 A1		21-06-2002
			GB	2384492 A		30-07-2003
			JP	2002295267 A		09-10-2002
JP 61199085	A	03-09-1986		KEINE		
US 2710271	A	07-06-1955	GB	713909 A		18-08-1954
US 5575858	A	19-11-1996	DE	69502389 D1		10-06-1998
			DE	69502389 T2		24-12-1998
			EP	0759098 A1		26-02-1997
			JP	9512605 T		16-12-1997
			SG	52191 A1		28-09-1998
			WO	9530032 A1		09-11-1995
EP 1213370	A	12-06-2002	US	2002103093 A1		01-08-2002
			BR	0105903 A		13-08-2002
			CA	2363613 A1		05-06-2002
			EP	1213370 A2		12-06-2002
			US	2003050204 A1		13-03-2003
US 5944909	A	31-08-1999		KEINE		
US 6132520	A	17-10-2000	EP	1107867 A1		20-06-2001
			JP	2002521568 T		16-07-2002
			WO	0006380 A1		10-02-2000